

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-53832

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月9日

B 32 B 27/40

6762-4F

審査請求 未請求 発明の数 3 (全11頁)

⑬ 発明の名称 積層体およびその製造方法

⑰ 特 願 昭61-110547

⑱ 出 願 昭61(1986)5月16日

優先権主張 ⑲ 昭60(1985)5月28日 ⑳ 日本(JP)㉑ 特願 昭60-113263

⑲ 発 明 者 市 来 敏 夫 川崎市宮前区鷺沼4の10の10
⑲ 発 明 者 鷺 田 弘 横浜市神奈川区菅田町1588の6
⑲ 発 明 者 渡 辺 広 行 横浜市神奈川区三枚町543
⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

積層体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 付加重合性化合物の含浸重合により改質された表面を片面に有し、他面に接着剤層が設けられた架橋型ポリウレタン系樹脂シートを主体とする積層体。
2. 改質された表面が自己修復性を有する表面であることを特徴とする特許請求の範囲第1項の積層体。
3. 接着剤が熱融着性の熱可塑性樹脂からなる接着剤であることを特徴とする特許請求の範囲第1項の積層体。
4. 接着剤層の露出面が微細な凹凸を有するエンボス加工面であることを特徴とする特許請求の範囲第1項の積層体。
5. 付加重合性化合物の含浸重合により改質された表面を有する架橋型ポリウレタン系樹脂

シートの際、該層の片面に設けられた接着剤層、および該接着剤層の表面を一時的に保護している剥離可能な保護層を有する架橋型ポリウレタン系樹脂シートの際を主体とする積層体。

6. 架橋型ポリウレタン系樹脂シートの各面にそれぞれ下記接着剤層形成処理と下記表面改質処理とをこの順であるいは逆の順で施して積層体を製造すること、および場合によりさらに該積層体より下記の保護フィルムあるいはシートを剥離すること、を特徴とする積層体の製造方法。

接着剤層形成処理：架橋型ポリウレタン系樹脂シートの第1の面に接着剤層を形成するとともに該層の表面を保護フィルムあるいはシートで保護する処理。

表面改質処理：架橋型ポリウレタン系樹脂シートの第2の面に付加重合性化合物を含浸して重合を行う処理。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は架橋型ポリウレタン系樹脂シートを主体とする積層体およびその製造方法に関するものであり、特に積層安全ガラス製造用の素材として適した該積層体およびその製造方法に関するものである。

〔従来技術〕

無機ガラスシートの片面に軟質合成樹脂層を設けた積層安全ガラスは自動車用前面窓材として注目されている。このような積層安全ガラスについては、たとえば特公昭57-27050号公報や特公昭58-48775号公報に記載されている。これら公報記載の積層安全ガラスにおける特徴の1つは、軟質合成樹脂層表面の引掻傷による劣化を防ぐために自己修復性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂を用いる点にある。自己修復性とは1度生じた引掻傷が経時的に自然に消失する性質をいい、このような性質を持つ架橋型ポリウレタン系樹脂については特公昭55-8857号公

報に加えて架橋型ポリウレタン系樹脂表面の耐汚染性を向上することは積層安全ガラス用の軟質合成樹脂材料にとって必要不可欠な要件であると考えられる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は前述の問題点を解決した架橋型ポリウレタン系樹脂シートを主体とする積層体およびその製造方法である。さらに、本発明は積層安全ガラス用の素材に限られず、他の後述する用途にも使用可能な積層体をも提供するものである。さらに、本発明は後述する他の問題点をも解決可能な積層体およびその製造方法も提供するものである。本発明は下記3発明からなる。

付加重合性化合物の含浸重合により改質された表面を片面に有し、他面に接着剤層が設けられた架橋型ポリウレタン系樹脂シートを主体とする積層体。

付加重合性化合物の含浸重合により改質された表面を有する架橋型ポリウレタン系樹脂シ

ートに記載されている。積層安全ガラスを製造するために、上記架橋型ポリウレタン系樹脂シートの片面に熱可塑性ポリウレタン系樹脂からなる接着剤層を設けた積層体を用意し、これを無機ガラスシート（多層構造の無機ガラスシートであってもよい）の片面に貼り付ける方法を採用することは公知であり、特公昭53-27871号公報に記載されている。なお、本発明において自己修復性とは後述実施例における測定法により測定した値が約50g以上であるものをいう。上記公知（特公昭57-27050号公報記載）の自己修復性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂の自己修復性は約80gであった。

〔発明の解決しようとする問題点〕

上記積層安全ガラスの製造に用いられる自己修復性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂の積層体において、問題点の1つは、その表面の耐汚染性である。一般にポリウレタン系樹脂は汚れが付着し易く、また一度付着した汚れを除去することが困難である。従って、自己修復性に

の層、該層の片面に設けられた接着剤層、および該接着剤層の表面を一時的に保護している剥離可能な保護層を有する架橋型ポリウレタン系樹脂シートの層を主体とする積層体。

架橋型ポリウレタン系樹脂シートの各面にそれぞれ下記接着剤層形成処理と下記表面改質処理とをこの順であるいは逆の順で施して積層体を製造すること、および場合によりさらに該積層体より下記の保護フィルムあるいはシートを剥離すること、を特徴とする積層体の製造方法。

接着剤層形成処理：架橋型ポリウレタン系樹脂シートの第1の面に接着剤層を形成するとともに該層の表面を保護フィルムあるいはシートで保護する処理。

表面改質処理：架橋型ポリウレタン系樹脂シートの第2の面に付加重合性化合物を含浸して重合を行う処理。

本発明における架橋型ポリウレタン系樹脂は

三次元網状化ポリウレタン系樹脂や熱硬化性ポリウレタン系樹脂とも呼ばれ、少なくとも一部が3官能以上の多官能性の反応原料を使用して得られるポリウレタン系樹脂である。熱可塑性ポリウレタン系樹脂とは線状構造を有するポリウレタン系樹脂であり、実質的に2官能性の反応原料のみを使用して得られるものである。本発明における架橋型ポリウレタン系樹脂は自己修復性を有するものであることが好ましいが、用途によっては必ずしもこの性質を必要としない。しかし、積層安全ガラス用の素材として本発明積層体が使用される場合には、この自己修復性はほとんど必須の要件である。また、他の用途においても自己修復性がある方が好ましい。本発明において、改質された表面あるいは改質表面などと呼ぶものは、架橋型ポリウレタン系樹脂の表面に付加重合性化合物を含浸した後それを重合して得られる表面を指す。この改質された表面は従来のハードコートなどと呼ばれる硬質表面とは異り、付加重合性化合物の重

合体やそれを含む塗料組成物の硬化物のみからなる層を実質的に含まない。たとえば、ATRスペクトルの測定によれば、架橋型ポリウレタン系樹脂の吸収が明瞭に衰われており、それに加えて付加重合性化合物の重合体の吸収が認められるか、またはほとんど認められない。さらに、改質前の表面に比較して改質された表面は指による接触感が異り表面のべたつき感が低下する。特に、自己修復性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂においては、表面改質により自己修復性がわずかに低下することはあってもそれが消失することはない。このような表面改質は従来の硬質プラスチック用ハードコートにはないものであり、もし架橋型ポリウレタン系樹脂表面にハードコート層が形成されたとすると、下地が軟質であるので押圧等によりこのハードコート層は容易に破損する。

本発明の積層体の2つの例を第1図と第2図に部分断面図で示す。第1図の積層体は改質された表面(2)を有する架橋型ポリウレタン系

樹脂シート(1)とその片面に設けられた接着層(3)からなる。第2図の積層体は第1図の積層体の接着剤層(3)の表面にさらに保護フィルムあるいはシートからなる保護層(4)を有する。なお、以下保護フィルムあるいはシートを指す用語として保護フィルムを使用する。

本発明において保護フィルムを使用すること(即ち保護層を設けること)によって次のような特徴が発揮される。まず、第1に後述積層体の製造方法で説明するように、表面改質を行う際接着剤層表面に付加重合性化合物が接触して接着剤層表面が表面改質と同様に改質されることを防止する。同様に後述するように、第2に接着剤層表面にエンボス加工を行う際、保護フィルムをエンボス転写素材として利用することができる。さらに、本発明積層体は多くの場合光学的特性が要求され、積層体が基材に貼り付けられるまでに接着剤層が変質したりそれにゴミや汚れが付着することが極端に嫌われる。従って、基材に貼り付ける直前まで保護フィルムを

剥さないでおくことにより、この問題が解決される。特に、最後の特徴は積層体が製造される場所からそれを基体に貼り付ける場所への移動の際の取り扱いを容易にする。なぜなら、通常保護フィルム付の積層体が商品となるからである。

本発明の積層体の製造方法の1例の概要を第3図の工程図で説明する。架橋型ポリウレタン系樹脂シート(5)の片面にロールコーター(6)により接着剤希液(7)が塗布され、乾燥炉(8)で接着剤の溶媒が除かれ、次いで積層ロール(9)で保護フィルム(10)が接着剤表面に積層される。次いで、架橋型ポリウレタン系樹脂-接着剤-保護フィルムからなる積層体(11)は付加重合性化合物の希液(12)に浸漬され、乾燥炉(13)で溶媒を除いた後紫外線灯(14)で紫外線を照射して付加重合性化合物を重合させる。得られた積層体をロール(15)に巻き取り製品とされる。場合によっては、付加重合性化合物を重合した後、得られた積層体の保護フィルムをの

い積層体を巻き取って製品とすることもできる。

本発明の積層体の製造方法は上記の方法に限られるものではない。たとえば全体として連続方法でなくてもよい。各工程はパッチ工程であってもよく、パッチ工程と連続工程を組み合わせることもできる。接着剤層の形成はロールコーターによらず、ナイフコーター、スプレーコーターなどで行うこともできる。接着剤溶液や分散液を使用する場合、溶媒の除去が必要であるが、ホットメルト型の接着剤を使用して溶媒なしに熔融接着剤を塗布することもできる。さらに、ホットメルト型接着剤のフィルムやシートを架橋型ポリウレタン系樹脂シートにロール等で積層して接着剤層を形成することもできる。また、架橋型ポリウレタン系樹脂シートの上に接着剤を形成しうる合成樹脂原料を塗布して接着剤層を形成することもできる。たとえば2液型ポリウレタン系樹脂接着剤と呼ばれる接着性のポリウレタン系樹脂原料混合物を塗

重合される。重合は熱重合、紫外線や電子線などのエネルギー線を用いた重合、その他の重合手段で行われ、特にエネルギー線、とりわけ紫外線による重合が重合時間が短い、熱による接着剤などの変質が少なくないなどの理由で好ましい。

本発明の積層体は第2図で示した方法以外の方法で製造することもできる。たとえば、接着剤層と保護フィルムは予め一体化して架橋型ポリウレタン系樹脂シートに積層することができる。たとえば、エンボス付保護フィルムの片面に接着剤層を形成し（このとき、エンボスが接着剤層に転写されてもよい）、次にこの積層物を接着剤層表面を積層面として該シートに積層することにより接着剤層の形成を行うことができる。この積層はロール等により加熱加圧下に行うことが好ましく、この積層時にエンボスの転写を行ってもよい。さらに、接着剤層形成処理と表面改質処理とは逆の順に行ってもよい。たとえば、架橋型ポリウレタン系樹脂シート

の片面に転写することにより未硬化接着剤層を形成し、加熱等で硬化して接着剤層とすることができる。保護フィルムはこの接着剤層上に積層される。保護フィルムの接着剤層に接触する面にあらかじめ数個のエンボスを形成させておくことにより、接着剤層表面にエンボスが転写される。勿論、保護フィルムとしてエンボスのないものを採用することができる。保護フィルムの積層された積層体の露出している架橋型ポリウレタン系樹脂の表面は次いで改質される。付加重合性化合物の含浸は図示した浸漬方法に限られるものではない。上記接着剤層形成の場合と同様、ロールコーターやスプレーコーター等により付加重合性化合物溶液を架橋型ポリウレタン系樹脂の表面に接触させて含浸することができる。場合により、余分の溶液は拭き取りなどにより除去することが好ましい。また、付加重合性化合物は溶媒を使用することなくその液状物を含浸することもできる。溶媒を乾燥炉等で除去した後含浸された付加重合性化合物が

片面に表面改質処理を施した後、他面に接着剤層を形成することができる。必要な場合、接着剤層形成時表面改質面は一時的に保護フィルムで保護していてもよく、また表面改質面に影響を与えない方法で表面改質面を保護することなく接着剤層を形成することもできる。さらに、場合によっては、表面改質は架橋型ポリウレタン系樹脂シートの両面に施してもよい。表面改質面と接着剤層とは比較的高い接着強度で接着できることが少なくないからである。しかも、望ましくは表面改質処理は片面のみに施される。

後述するように、架橋型ポリウレタン系樹脂のシートはキャスト法で製造されることが望ましい。特に、連続キャスト法で製造されることが好ましい。連続キャスト法において、通常架橋型ポリウレタン系樹脂シートは非粘性表面処理の施されたポリエチレンテレフタレート樹脂などのフィルムやシート上で形成される。この基板フィルムは一般的な保護フィルムとして利用することができる。たとえば、基板フィ

ルム上で形成されたシートの露出した表面に接着剤層を形成するとともにその層の表面を保護フィルムで保護し、次いで基板フィルムを剝離し、それにより露出したシートの表面に表面改質処理を施して本発明の積層体を積層することができる。勿論、表面改質処理をまず行ってもよい。

以下に本発明を採用される材料を中心にさらに詳細に説明する。

ポリウレタン系樹脂はポリオールとポリイソシアネート化合物を基本的原料として得られる合成樹脂である。ポリオールの一部はポリアミンであってもよい。ポリオールとポリイソシアネート化合物の少なくともいずれか一方が3価以上の場合、あるいは2価と3価以上の組み合わせの場合、架橋型ポリウレタン系樹脂が得られる。前記公知例における自己修復性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂は3価のポリオールと2価を超えるポリイソシアネート化合物とから得られるものである。本発明における架橋型ポ

リウレタン系樹脂は好ましくは自己修復性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂であり、公知の自己修復性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂を採用しうる。しかし、前記公知例に記載されている架橋型ポリウレタン系樹脂は機械的特性が不十分であることが知られている（前記特公開58-48775号公報参照）。積層安全ガラスは少なくとも1層の機械的特性を持つ合成樹脂層を必要とする。2枚の無機ガラスとポリビニルブチラール系樹脂などの中間膜からなる積層ガラス（以下合せガラスという）はそれ自体機械的特性を有する中間膜を有しているので前記公知の架橋型ポリウレタン系樹脂からなる軟質合成樹脂シートを貼り付けることにより有用な積層安全ガラスが得られる。架橋型ポリウレタン系樹脂層は人体が積層安全ガラスに衝突した場合、破損ガラスにより人体が傷を受けることを防止する（耐衝撃性と呼ばれている）。この場合、接着剤層は架橋型ポリウレタン系樹脂層とガラスとの接着強度を高めるために使用され

る。一方、1枚の無機ガラスの片面に架橋型ポリウレタン系樹脂層を貼り付けた場合は機械的特性を持つ合成樹脂層がないので積層安全ガラスとして有用ではない。従って、架橋型ポリウレタン系樹脂層とガラスとの間に接着性とともに機械的特性を持つ合成樹脂層を設けることによって積層安全ガラスを構成しなければならない。この合成樹脂として熱可塑性ポリウレタン系樹脂やポリビニルブチラール系樹脂が適当である。この技術的問題については特に前記特開昭53-27871号公報に詳説されている。同様に本発明において接着剤層としてこのような機械的特性を有する合成樹脂の厚い層（薄い層ではその特性が発揮されない）を採用することができる。この厚い層とは約0.2mm以上、特に約0.2～1.5mmの厚さをいう。

一方、自己修復性と機械的特性とを兼ね備えた架橋型ポリウレタン系樹脂も知られている（特開昭60-71253号公報参照）。従って、この架橋型ポリウレタン系樹脂を採用することによ

り厚い接着剤層は必要とせず、接着機能を発揮しうる限り薄い接着剤層を採用しうる。この薄い接着剤層の厚さは約0.2mm未満であり、通常は約0.01～0.05mmで充分である。本発明においては好ましくはこの機械的物性と自己修復性を兼ね備えた架橋型ポリウレタン系樹脂が採用される。従って、また本発明の積層体は好ましくは1枚の無機ガラスに貼り付けられる。1枚の無機ガラスを用いた積層安全ガラスは合せガラスを用いた積層安全ガラスよりも軽量であり経済性も高く、自動車用窓ガラスとして有利である。この新規な架橋型ポリウレタン系樹脂についての詳細はさらに後述する。

本発明における架橋型ポリウレタン系樹脂シートは公知のキャスト法等により製造されることが望ましいがこれに限定するものではない。しかし、積層安全ガラス用には高い光学的性能を要求されるのでキャスト法で製造されたシートが好ましい。たとえば、特開昭58-182618号公報や特開昭60-48312号公報には連

鏡キャスト法によるシートの製造方法が記載されている。勿論、バッチ方式でキャスト法を行うこともできる。

キャスト法は架橋型ポリウレタン系樹脂の原料混合物あるいはプレポリマー等の部分反応物を含む原料混合物を平坦な基体（たとえば、前記ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム）上に流延し硬化することによってシートを得る方法である。上記高い光学的性質を要求される架橋型ポリウレタン系樹脂シートにあっては、また透明性や無黄変性も必要である。従って、この場合、ポリイソシアネート化合物としては無黄変性ポリイソシアネート、特に脂肪族あるいは脂環族のポリイソシアネート化合物を用いる必要がある。具体的にはたとえばメチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、およびこれらの変性体（プレポリマー変性体やウレア変性体など）などが使用される。

～1.2 当量、特に約 0.8～1.1 当量が適当である。

架橋型ポリウレタン系樹脂層の厚さは約 0.2mm 以上、特に約 0.4～1.5mm が適当である。自己修復性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂の場合、その層の厚さが薄いと充分な自己修復性を発揮し得ない。その厚さの下限は約 0.2mm と考えられ、好ましくは約 0.4mm である。後述の機械的特性を有する自己修復性の架橋型ポリウレタン系樹脂の場合、その厚さの下限は約 0.4mm が適当である。経済性等の理由からその厚さの上限は約 1.5mm である。

本発明において接着剤としては前記無機ガラスなどの基材に接着しうる接着剤が採用される。接着剤の材質は熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が適当であり、基材に接着しうる限り特に材質が限定されるものではない。しかし無機ガラスの表面に接着可能な接着剤としては比較的低温（約 150℃以下）で基材に融着可能な熱可塑性樹脂が好ましい。このような接着剤としては

ポリオールとしては比較的高分子量のポリオールであるか、比較的高分子量のポリオールと比較的低分子量のポリオールの組み合わせが適当である。後者は通常顔料伸長剤あるいは架橋剤と呼ばれるものであり、これはまた比較的低分子量のポリアミンであってもよい。比較的高分子量のポリオールは水酸基価で表わして約 400 以下、特に 40～400 のポリオールが適当であり、2 種以上を併用してもよい。比較的低分子量のポリオールあるいはポリアミンとしては、分子量約 400 以下、特に約 200 以下の化合物が適当である。ポリオールとしてはポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリブタジエン系ジオールなどの炭化水素系ポリオールなどが適当である。比較的低分子量のポリオールやポリアミンとしては脂肪族あるいは脂環族の多価アルコールや脂肪族や脂環族のポリアミンが適当である。ポリイソシアネート化合物の使用量はこれらの合計 1 当量に対して約 0.8

前記公知の熱可塑性ポリウレタン系樹脂やポリビニルブチラル系樹脂の他の EVA 系樹脂が適当である。EVA 系樹脂とはエチレン-酢酸ビニル系コポリマー、その部分加水分解物、およびそれをさらに変性した樹脂などを意味する。特に、約 80～130℃の温度と加圧下で無機ガラス表面に融着しうる熱可塑性樹脂からなる接着剤が好ましい。なお、接着剤中には紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などの安定剤を配合することは勿論、種々の配合剤を配合することができるものである。

保護フィルム（前記のようにシートをも含む）は接着剤層から剥離しうるものである限り種々の材質のものを採用することができる。たとえば、シリコン樹脂やフッ素系非粘着剤などを塗布したプラスチック、紙、布帛などを用いることができる。しかし、好ましくは非粘着性のプラスチックフィルムであり、特にポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂やフッ素

樹脂のフィルムが適当である。これらプラスチックフィルムには帯電防止剤などの配合剤を配合してもよい。しかし、接着剤層に容易に移行して接着剤層の機能を阻害する配合剤の使用は避けた方がよい。ゴミやホコリを吸着し難い点で帯電防止性のプラスチックフィルムの使用が好ましい。

前記のように、保護フィルムの接着剤層に接触する面にあらかじめ数個の凹凸を形成しておくことにより、接着剤層表面に数個の凹凸を転写することが可能となる。数個の凹凸を形成された（即ちエンボス加工された）表面は基材に積層体を貼り付ける際基材と接着剤層の間に気泡が残ることを防止する効果がある。一方、露出した接着剤層をエンボスロールに接触させてエンボス加工する方法を採用することができるが、接着剤層にひずみを発生させ易く光学的特性を有する用途には適当ではない。また、接着剤が粘着性あるいは接着性の高いものである場合、エンボスロールに接着剤が付着しやす

く、この場合も上記保護フィルムを用いたエンボス加工法の採用が好ましい。エンボスの高さは特に限定されるものではないが、約 0.1~10 μ 、特に 0.5~5 μ が好ましい。

付加重合性化合物としては、付加重合性の二重結合あるいは三重結合を少なくとも1個有する化合物である。好ましくは、アクリル酸やメタクリル酸（以下両者を（メタ）アクリル酸という、（メタ）アクリレート等も同様）の誘導体が好ましい。（メタ）アクリル酸誘導体以外にスチレン系化合物やアリル系化合物などの他の付加重合性化合物を用いることもできる。

（メタ）アクリル酸誘導体としては特に（メタ）アクリル酸残基を2以上有するエステルが好ましい。特に種々の多価アルコールの（メタ）アクリル酸ポリエステルが好ましい。たとえば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,8-ヘキサジオールジ

（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなどがある。勿論これらとともにメチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸残基を1個有する化合物を使用することもできる。また、耐汚染性をさらに向上するために、ポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルなどを用いることもできる。これら付加重合性化合物はある程度高分子量の化合物であってもよい。たとえば、アクリルウレタン、アクリルエポキシ、その他の低分子〜オリゴマー状の化合物を使用しうる。

付加重合性化合物は通常重合開始剤や重合促進剤とともに使用される。たとえば、熱重合開始剤、光重合開始剤、光重合促進剤などが用いられる。たとえば、パーオキサイド、アゾ化合物、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾ

インなどが使用される。付加重合開始剤が低粘度液体である場合は溶媒なしで使用可能であるが、通常は溶媒に溶解した溶液として表面改質に適用される。溶媒としては架橋型ポリウレタン系樹脂を侵さない溶媒が適当があり、たとえば、アセトンやアセトニトリルが適当である。付加重合性化合物の濃度は特に限定されず、たとえば溶液中約10~80重量%であってもよい。

前記のように、この付加重合性化合物が接着剤層に侵入して重合すると接着剤の機能を低下させるおそれ大きい。保護フィルムの使用はこの問題を解決するが、本発明積層体は場合により保護フィルムを使用することなく製造することもできる。たとえば、架橋型ポリウレタン系樹脂の表面のみに付加重合性化合物の溶液をスプレー等で塗布し、接着剤層には塗布しないことにより保護フィルムを使用することなく積層体を製造することができる。勿論、保護フィルムを使用しなければ浸透塗布は困難であり、またエンボス加工を必要とすると容易にエン

ボス加工することができない。また、被着層にゴミ等が付着することを防止するためにも保護フィルムは使用した方がよい。

前記本発明において特に好ましい架橋型ポリウレタン系樹脂は機械的特性と自己修復性を兼ね備えた架橋型ポリウレタン系樹脂である。この架橋型ポリウレタン系樹脂は少なくとも約200%以上の伸びと約300kg/cm²以上の破断強度を有し、通常約300%以上の伸びと約800kg/cm²以上の破断強度を有する（ただし表面改質前の物性）。このような架橋型ポリウレタン系樹脂の詳細は本発明者らの先願（特願昭60-18682号及び特願昭60-18266号）に記載したが、以下その概要を説明する。

上記架橋型ポリウレタン系樹脂は以下の原料を用いて製造されるものである。

1. 比較的高分子量のポリオールと鎖伸長剤の両者を用いる必要があり、鎖伸長剤を使用しないと高い機械的物性が得られない。
2. 上記ポリオールは、ジオールと3価以上の

主成分とするものが好ましい。

さらに好ましい条件は以下の通りである。

1. ジオールの水酸基価は約40~250、特に約80~150で、2種以上の混合物であつてもよい。特に水酸基価約80~100を境界として、その上限（水酸基価100）を超えるジオールとその上限以下のジオールの組み合わせ、またはその下限（水酸基価80）未満のジオールとその下限以上のジオールとの組み合わせが好ましい。
2. 3価以上のポリオールとしてはトリオールが好ましく、その水酸基価約150~250が好ましい。
3. ジオールと3価以上のポリオールの平均水酸基価は約80~140が好ましく、前記それらの当量比は約0.15~0.35が好ましい。
4. 鎖伸長剤としてはポリアミンよりもポリオールが好ましく、特に分子量約180以下のジオールが好ましい。また、その使用量はポリオール1当量に対して約0.7~1.3

ポリオールを併用する必要があり、それらの平均水酸基価は約70~150、（3価以上のポリオール）／（ジオール）の当量比は約0.1~0.8の範囲にならなければならない。平均水酸基価と当量比がこれよりも高いと機械的物性が低下し、低いと自己修復性が低下する。

3. 鎖伸長剤は約2.3官能以下、特に約2.1官能以下の実質的に2価の化合物でなければならず、ポリイソシアネート化合物も約2.3官能以下、特に約2.1官能以下の実質的に2価のポリイソシアネート化合物でなければならない。官能基数がこれよりも高いと機械的物性が低下する。
4. ポリオール1当量に対する鎖伸長剤の量は約0.4~1.8当量でなければならない。これよりも高いと自己修復性が低下し、低いと機械的物性が低下する。
5. ポリオールはポリエステルポリオールおよび／またはポリカーボネートポリオールを

当量が好ましい。

5. ポリイソシアネート化合物は無黄変性ジイソシアネートが使用され、特にメチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）あるいはイソホロンジイソシアネートが好ましい。
6. ポリオールとしては、ポリエステル系ポリオールとポリカーボネート系ポリオールの組み合わせが好ましい。特に炭素数8以下のポリオール残基と炭素数8以下の脂肪族ジカルボン酸残基を有するポリエステル系ポリオール（たとえばポリブチレンアジペートジオールなど）、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、およびポリカーボネート系ポリオールの組み合わせが好ましい。

本発明の積層体は積層安全ガラス製造用の材料として用いられることが好ましい。この場合、積層体は本質的に光学的特性の良好な透明体であることが必要である。本質的にとは、そ

の構成材料が透明であることを意味する。たとえば、エンボス付接着剤層を有する積層体はそのエンボスの存在により不透明あるいは半透明であるが、無機ガラスに貼り付けたときはそのエンボスは消えて透明となるので本質的に透明な積層体である。本発明はまた積層レンズなどの光学素子の製造用材料として用いることもできる。自己修復性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂層を有する積層レンズは公知である。また、建築用積層安全ガラスの用途に用いられる積層体は場合により本質的に透明でなくてもよい。さらに、本発明の積層体は金属やプラスチック、その他の材料の表面保護用のシートとして用いることができる。たとえば、前記のように自己修復性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂はプラスチックの表面保護に用いられることが公知であり、同様の用途に本発明積層体を使用することができる。この場合にも、積層体は本質的に透明でなくてもよく、たとえば、不透明な着色体であってもよい。

無機ガラスの場合この方法で約5gの荷重で傷を生じた。

伸び、破断強度：引張強度：JIS K 6301による。

テーパー摩耗：JIS K 3212 による。

耐汚染性：架橋型ポリウレタン系樹脂層表面フェルトペンで印を付け、24時間後エタノールでふいたときの印のとれ具合。

触感：指で架橋型ポリウレタン系樹脂層表面を擦ったときの感触。良好とは滑りの良好なものをいう。

ATR スペクトル：DITILAB STS-15C による測定

実施例 1

水酸基価約 122 のポリ(1,6-ヘキサンカーボネート)ジオール 43.88部【重量部、以下同様】、水酸基価約 90.5 のポリ(カプロラクトン)ジオール 88.93部、および水酸基価約 185.2 のポリ(カプロラクトン)トリオール 12.54部を 100℃で加熱溶解後、減圧で脱水お

本発明における架橋型ポリウレタン系樹脂は必ずしも自己修復性を有していなくてもよい。たとえば、自己修復性を有しないが高い機械的特性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂を用いることができる。この場合、表面改質により表面の耐汚染性が改良される。このような架橋型ポリウレタン系樹脂の積層体は防錆用保護シートとして金属などの保護に用いることができる。

【実施例】

以下に本発明を実施例等によって説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、物性は以下の方法で測定した。

【物性測定方法】

自己修復性：荷重をかけた10mmφのダイヤモンドチップで架橋型ポリウレタン系樹脂表面を引掻き、250℃で10分以内に生じた傷が消失しうる最大荷重で表す。傷の消失は目録で行った。自己修復性のない

よび脱気しつつ攪拌混合した。このポリオール混合物を80℃まで降温後、それにジブチル錫ジウラレート【以下触媒という】 8.0×10^{-3} 部、1,4-ブタンジオール 10.02部、および4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)【以下H12MDIという】84.5部を順次攪拌しつつ添加混合した。反応の開始とともに発熱がみられた。系が均一となったところで80℃で3分間攪拌しつつ減圧脱泡を行った。この予備重合液を離型処理したガラスシート(500×500mm)上に流延し、120℃の真空バージ炉中で15時間反応させ、厚さ0.7mmの透明かつ鏡面を有するシートを得た。なお、上記ポリオール3者の平均水酸基価は約112である。この架橋型ポリウレタン系樹脂シートの伸びは374%、破断強度771kg/cm、引張強度30kg/cmであった。

上記シートの片面に約120℃の温度と加圧下で無機ガラス表面に強固に接着しうる透明な熱可塑性ポリウレタン接着剤の溶液(メチルエチルケトン/ジオキサン溶媒使用)を塗布し、乾

燥して 0.02mm 厚の接着剤層を形成した。さらに、この接着剤層に帯電防止性を有するエンボス付ポリプロピレンフィルム（厚さ 0.05mm、エンボスの高さ約 4μ）をエンボス面を接着剤層側にして重ね、圧力約 10kg/cm² でロール加圧して積層した。次いで、この積層体を次の溶液中に 50cm²/分で浸漬し、10cm²/分の引上げ速度で引上げた。

ネオペンチルグリコールジアクリレート

120 部

ベンゾフェノン

80 部

アセトニトリル

1800 部

消泡剤

15 部

80℃オープン中で1分間乾燥後、120cm²/cm²のコンベア型高圧水銀灯照射装置を用い、10cm²の距離からN₂気流下 5mm²/分のコンベア速度でUVを照射し表面改質を行った。

また、ポリプロピレンフィルムを剥離したところ、接着剤層表面にエンボスが良好に転写されていた。表面処理された架橋型ポリウレタン

系樹脂の表面性能を後述第1表に示す。

実施例 2

水酸基価約 57 のポリ (1,6-ヘキサカンカーボネート) ジオール

83.07 部

水酸基価約 80.5 のポリ (カプロラクトン) ジオール

98.12 部

水酸基価約 185.2 のポリ (カプロラクトン)

トリオール

18.02 部

触媒

8.25 × 10⁻³ 部

1,4-ブタンジオール

14.42 部

H₁₂MDI

80.37 部

[ポリオールの平均水酸基価 88.25]

上記原料を使用し、実施例 1 と同様の方法で厚さ 1mm の透明な架橋型ポリウレタン系樹脂シートを製造した。その物性は以下の通りであった。

伸 び

474 %

破断強度

655 kg/cm²

引裂強度

33 kg/cm

上記シートの片面にポリビニルブチラール樹

脂のエタノール溶液を塗布し、乾燥して厚さ 0.02mm の接着層を形成した。この接着層上に実施例 1 と同じエンボス付きポリプロピレンフィルムを積層した。この積層体を次に下記の組成の溶液に 3 分間浸漬し、直ちに引き上げて乾燥した。

1,6-ヘキサジオールジアクリレート

1200 部

ベンゾフェノン

80 部

アセトン

1800 部

レベリング剤

15 部

次に実施例 1 と同じ紫外線照射装置を用いて同じ条件で表面改質を行った。得られた積層体からポリプロピレンフィルムを剥離したところ、接着剤層表面にエンボスが転写されていた。表面処理された架橋型ポリウレタン系樹脂の表面性能を第 1 表に示す。

比較例 1, 2

実施例 1 における表面改質前の架橋型ポリウレタン系樹脂の表面性能を第 1 表に比較例 1 と

して示す。同様に比較例 2 として、実施例 2 の表面改質前の架橋型ポリウレタン系樹脂の表面性能を示す。

第 1 表

	テーパー 厚 耗 (%)	自己修復性 (g)	耐汚染性	触 感	ATR スペクトル (注) (7μm の吸収)
実施例 1	2.3	148	はじとれる	良 好	わずかにあり
実施例 2	2.4	128	"	"	"
比較例 1	1.3	150	かなり残る	ひっかかり がある	な し
比較例 2	1.4	130	"	"	"

(注) ポリウレタン吸収以外にアクリル系ポリマーの吸収 (1180nm) がわずかに認められるものを「わずかにあり」とした。

実施例 3

非粘着性表面処理を施したポリエチレンテレフタレート樹脂の連続フィルムを平坦な基板を上を速度 10cm²/分で移動させ、その上で架橋型

ポリウレタン系樹脂シートを連続キャスト法で製造した。実施例1で製造した架橋型ポリウレタン系樹脂原料の予備重合液をその製造後直ちに線状ノズルから上記連続フィルム上へ流延し、雰囲気温度25℃下で厚さ0.9mmの層を形成させた。続いて130℃の硬化炉中を約80分間通過させ、厚さ0.9mmの架橋型ポリウレタン系樹脂シートを製造した。

一方、実施例1で用いたエンボス付ポリプロピレンフィルムの長尺フィルム上に実施例1と同じ熱可塑性ポリウレタン接着剤溶液を塗布して乾燥し、厚さ0.02mmの接着剤層を形成した。この接着剤付フィルムを上記硬化炉から出した架橋型ポリウレタン系樹脂シートの露出面に接着剤層表面を積層面として重ね、加圧ロールを通して積層した。得られた積層体をロールに巻き取った。

次に、上記ロールに巻き取った積層体をロールから速度80cm/分で引き出し、ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを剥離した後、実

施例1と同じ表面改質用の付加重合性化合物の溶液中を浸漬時間0.5分となるように浸漬し引き出した。続いて、80℃のオープン中を通して加熱乾燥し、次に実施例1と同じ高圧水銀灯照射装置を通して紫外線を照射し、得られた積層体をロールに巻き取った。

得られた積層体からエンボス付ポリプロピレンフィルムを剥離したところ、接着剤層表面にエンボスが良好に転写されていた。また、架橋型ポリウレタン系樹脂シートの表面改質面の表面性能は第1表実施例1に記載したものと同様であった。

〔発明の効果〕

本発明は前記したように、架橋型ポリウレタン系樹脂の表面の耐汚染性が改良されるという効果を有する。特に架橋型ポリウレタン系樹脂として自己修復性を有する架橋型ポリウレタン系樹脂を用いることにより耐引張性にも優れ、積層安全ガラス製造用材料として適した積層体とすることができる。また、自己修復性にと

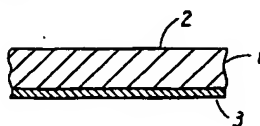
に機械的物性の優れた架橋型ポリウレタン系樹脂を採用することにより1枚の無機ガラスを用いた積層安全ガラスを厚い接着剤層を用いることなく製造することが可能である。さらに、接着剤層表面にエンボスを付けることにより、無機ガラス等と積層するとき気泡が残留するおそれを少なくする。さらに、保護フィルムの使用は本発明積層体の製造を容易にするばかりではなく、上記エンボス加工を容易にし、接着剤層にゴミ等は付着することを防ぐ効果をもつ。

4. 図面の簡単な説明

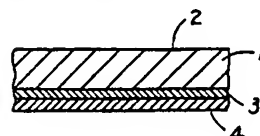
第1図は本発明積層体の1例を示す断面図であり、第2図は本発明の他の例を示す断面図である。第3図は本発明の製造方法の1例を示す工程図である。

- 1, 5 : 架橋型ポリウレタン系樹脂シート
- 3 : 接着剤層
- 4, 10 : 保護フィルム

第1図



第2図



第3図

